



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 643 084 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94113846.3

(51) Int. Cl. 6: C08F 295/00, C08F 4/622

(22) Anmeldetag: 03.09.94

(33) Priorität: 10.09.93 DE 4330667

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.03.95 Patentblatt 95/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-67063 Ludwigshafen (DE)

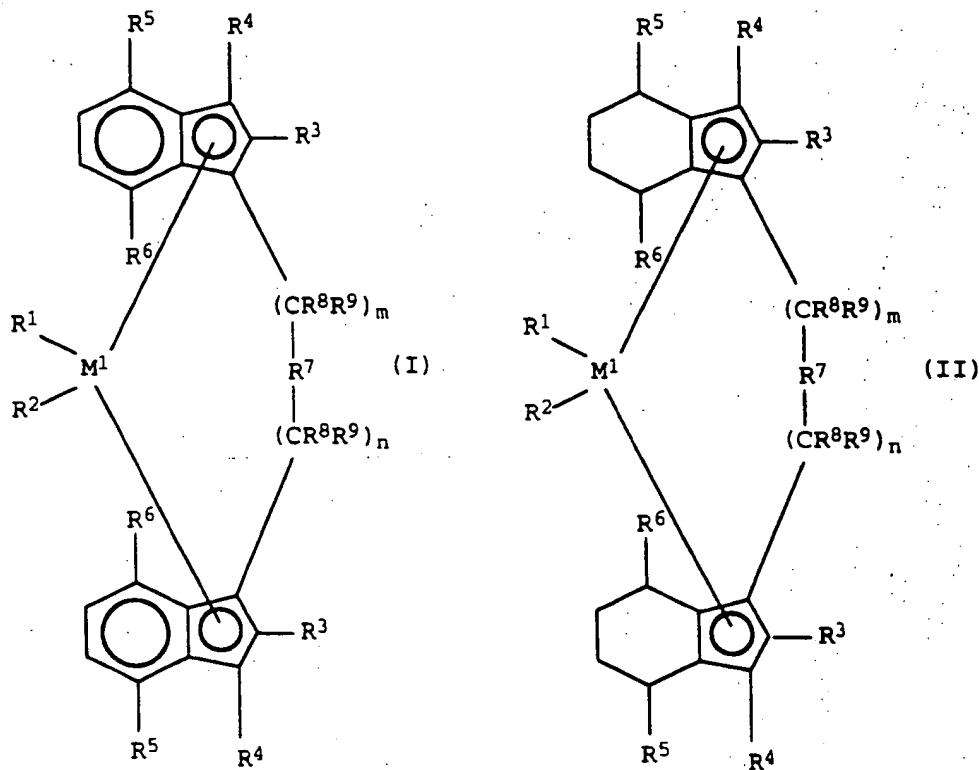
(72) Erfinder: Seelert, Stefan, Dr.  
Mathäus-Merian-Ring 24a  
D-67227 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Langhauser, Franz, Dr.

Salinenstrasse 103  
D-67098 Bad Dürkheim (DE)  
Erfinder: Kerth, Jürgen, Dr.  
Wattenheimer Strasse 15  
D-67316 Carlsberg (DE)  
Erfinder: Müller, Patrik, Dr.  
Johanniskreuzer Strasse 67  
D-67661 Kaiserslautern (DE)  
Erfinder: Fischer, David, Dr.  
Raiffeisenstrasse 1e  
D-67161 Gönnheim (DE)  
Erfinder: Schweier, Günther, Dr.  
Friedrich-Pietzsch-Strasse 14  
D-67159 Friedelsheim (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen  
in einer Reaktionszone.

(57) Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, dadurch  
gekennzeichnet, daß in Anwesenheit zweier unterschiedlicher Katalysatorsysteme in einer Reaktionszone poly-  
merisiert wird, wobei eines der Katalysatorsysteme als aktive Bestandteile einen Metallocenkomplex der  
allgemeinen Formel (I) oder (II)

EP 0 643 084 A2



worin

M<sup>1</sup>

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,  
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, einen -NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup> - SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> oder -PR<sub>2</sub><sup>10</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>10</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist.

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>

gleich oder verschieden sind und die für R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht Wasserstoff sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Homo- oder Copolymerisate zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.

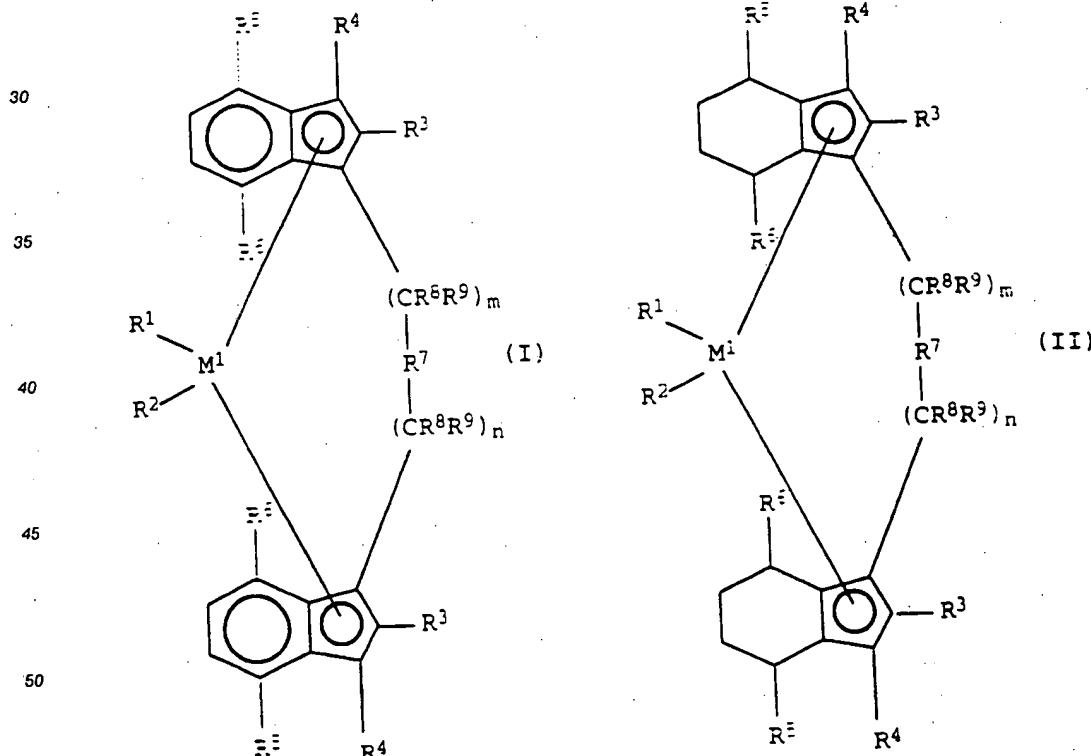
Mehrphasige Homo- oder Copolymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen werden üblicherweise durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren hergestellt, wobei zunächst das in einer ersten Reaktionszone erhältene Polymerisat in eine zweite Reaktionszone übergeführt wird, wo diesem ein Gemisch von einem oder mehreren C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen hinzupolymerisiert wird. Auf diese Weise bildet sich in der zweiten Reaktionszone ein Gemisch aus zwei verschiedenen Polymerisaten. Unter Umständen kann das aus der zweiten Polymerisationszone erhältene Gemisch noch in eine oder mehrere weitere Reaktionszonen eingebrochen werden, wo weitere C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-ene hinzupolymerisiert werden (DE-A 40 04 087, DE-A 40 19 453).

Die bisher bekannten Verfahren sind verfahrenstechnisch relativ aufwendig, da einerseits die Reaktorführung in den einzelnen Reaktionszonen aufeinander abgestimmt werden muß und andererseits die Überführung von Polymerisaten von einer Reaktionszone in die andere regeltechnisch mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. Darüber hinaus erfordern derartige mehrstufige Verfahren stets eine sehr aufwendige Apparatur, die mit erheblichen Investitionskosten verbunden ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den geschilderten Nachteilen abzuheben und ein verfahrenstechnisch weniger aufwendiges Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen zu entwickeln.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in Anwesenheit zweier unterschiedlicher Katalysatorsysteme in einer Reaktionszone polymerisiert wird, wobei eines der Katalysatorsysteme als aktive

Bestandteile einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I) oder (II)

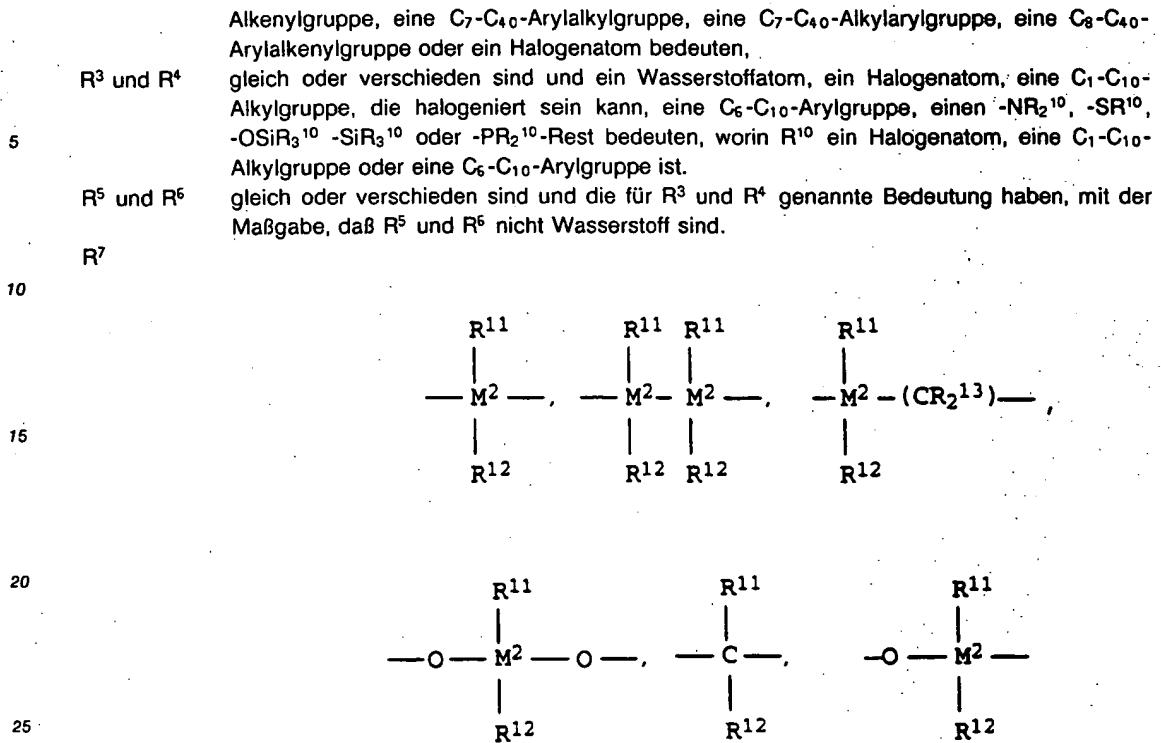


worin

M<sup>1</sup>

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,  
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-



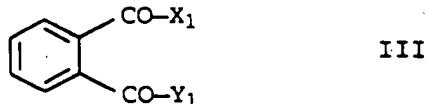
Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme enthalten u.a. neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente noch einen Cokatalysator. Als Cokatalysator kommt dabei eine Aluminiumverbindung in Frage. Vorzugsweise wird neben dieser Aluminiumverbindung als weiterer Bestandteil des Cokatalysators noch eine Elektronendonorverbindung eingesetzt. Die Polymerisation erfolgt dabei in den, in der Technik üblicherweise für Polymerisationsreaktionen verwendeten Reaktoren, vorzugsweise in der Gasphase.

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente werden als Titanverbindungen insbesondere Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei die Chloride des Titans, insbesondere Titanetrachlorid, bevorzugt sind. Vorteilhaft enthält die titanhaltige Feststoffkomponente einen feinteiligen Träger, wofür sich Silicium- und Aluminiumoxide, sowie Aluminiumsilicate der Bruttoformel  $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei  $a$  für einen Wert von 0,001 bis 2, insbesondere von 0,01 bis 0,5 steht, gut bewährt haben. Weitere Träger sind u.a. feinteilige Polyolefine, beispielsweise feinteiliges Polypropylen.

Weiter werden bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente u.a. Verbindungen des Magnesiums eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Magnesiumhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesiumaryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdichlorid, Magnesiumdibromid und Magnesiumdi-( $C_1-C_{10}$ -alkyl)-Verbindungen verwendet werden. Daneben kann die titanhaltige Feststoffkomponente noch Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, enthalten.

Ferner enthält die titanhaltige Feststoffkomponente noch Elektronendonorverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt werden als Elektronendonorverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel III

25



30 verwendet, wobei  $X_1$  und  $Y_1$  jeweils für ein Chloratom oder einen  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorverbindungen sind Phthalsäureester, wobei  $X_1$  und  $Y_1$  einen  $C_1-C_8$ -Alkoxyrest, beispielsweise einen Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- oder einen Butoxyrest bedeuten.

Weitere bevorzugte Elektronendonorverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponenten sind u.a. Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von, gegebenenfalls substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren.

Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Verestерungsreaktionen üblichen Alkohole verwendet, u.a.  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkanole,  $C_5$ - bis  $C_7$ -Cycloalkanole, die ihrerseits  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen tragen können, ferner  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Phenole.

40 Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066 und der US-A 4 857 613 beschrieben.

Die dadurch erhältliche titanhaltige Feststoffkomponente wird mit Cokatalysatoren als Ziegler-Natta-Katalysatorsystem verwendet. Als Cokatalysatoren kommen dabei Aluminiumverbindungen und weitere Elektronendonorverbindungen in Frage.

45 Als Cokatalysator geeignete Aluminiumverbindungen sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkygruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkygruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyl-diethylaluminium.

50 Bevorzugt verwendet man neben der Aluminiumverbindung noch als weiteren Cokatalysator Elektronen-donorverbindungen wie beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugte Elektronendonorverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel IV

 $R^{14}{}_p\text{Si}(OR^{15})_{4-p}$ 

IV

wobei

$R^{14}$  gleich der verschiedenen ist und eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe tragen kann, oder eine  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl- oder Arylalkylgruppe bedeutet,  $R^{15}$  gleich oder verschieden ist und eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe bedeutet und  $p$  für die Zahlen

- 5 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden dabei solche Verbindungen, in denen R<sup>14</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, sowie R<sup>15</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet und p für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxycyclopentylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan und Dimethoxyisopropylsek.butylsilan hervorzuheben.

- Bevorzugt werden solche Katalyse-

Bevorzugt werden solche Katalysatorsysteme verwendet, bei denen das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente 10:1 bis 800:1, insbesondere 20:1 bis 200:1, und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und der als Cokatalysator eingesetzten Elektronendonorverbindung 1:1 bis 100:1, insbesondere 2:1 bis 80:1 beträgt. Die einzelnen Katalysatorbestandteile können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch zweier Komponenten in das Polymerisationssystem eingebracht werden.

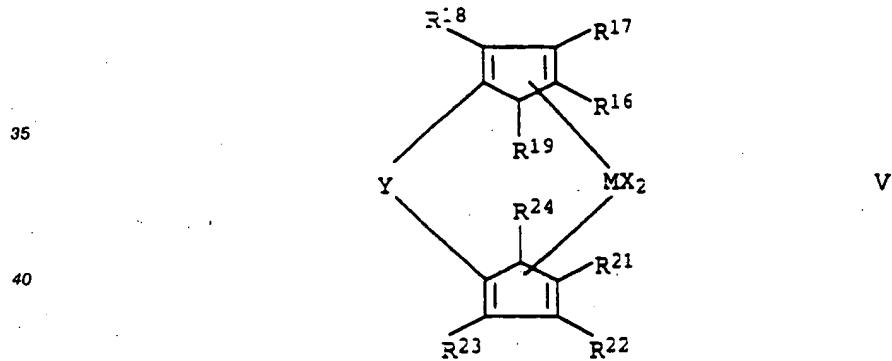
Weiterhin können im erfundungsgemäßen Verfahren anstelle der Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme Katalysatorsysteme verwendet werden, die als aktive Bestandteile von der allgemeinen Formel (I) und (II) unterschiedliche Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und oligomere Aluminiumoxidverbindungen enthalten. Bevorzugt sind dabei Metallocenkomplexe von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal.

- Vorzugsweise werden dabei solche Komplexe

$\pi$ -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiten Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom und Iod oder einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann.

- Besonders geeignete Metallocenkomplexe lassen sich durch folgende allgemeine Formel V kennzeichnen:

30



- 45 in der die Eubstituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -OR<sup>20</sup>,

· wobei

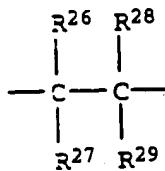
**R<sup>20</sup>** C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

<sup>55</sup> R<sup>16</sup> bis R<sup>19</sup> und R<sup>21</sup> bis R<sup>24</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyle als Substituenten tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>25</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>29</sup>

$\text{C}_1^{\text{a}}$ -bis  $\text{C}_{16}$ -Alkyl,  $\text{C}_6^{\text{a}}$ -bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder  $\text{C}_3^{\text{a}}$ -bis  $\text{C}_{16}$ -Cycloalkyl,  
für  $\text{R}^{26}\text{R}^{27}\text{Z}^L$  oder

5



10

steht,

wobei

Z

 $\text{R}^{26}, \text{R}^{27}, \text{R}^{28}, \text{R}^{29}$ 

Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff bedeutet,

Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können.

15

Von den Verbindungen der Formel V sind diejenigen besonders geeignet, in denen

 $\text{R}^{16}$  und 21gleich sind und für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen stehen, $\text{R}^{19}$  und  $\text{R}^{24}$ 

gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert-Butylgruppe stehen,

20

 $\text{R}^{17}, \text{R}^{18}, \text{R}^{22}$ und  $\text{R}^{23}$  die Bedeutung R<sup>18</sup> und R<sup>23</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl R<sup>17</sup> und R<sup>22</sup> Wasserstoff haben oder zwei benachbarte Reste R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> sowie R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, $\text{R}^{26}, \text{R}^{27}, \text{R}^{28}$  und  $\text{R}^{29}$ für Wasserstoff oder C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkyl,

M

für Zirkonium oder Hafnium und

25

X

für Chlor stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

Dimethylsilanediylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

30 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid,

35 Ethylenbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumchlorid,

Ethylenbis(-2-methylbenzindenyl)-hafniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,

40 Dimethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Diethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,

Dimethylsilanediylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

45 Dimethylsilanediylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,

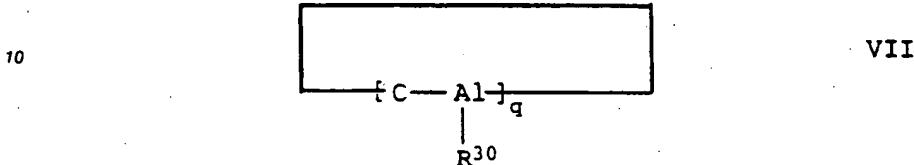
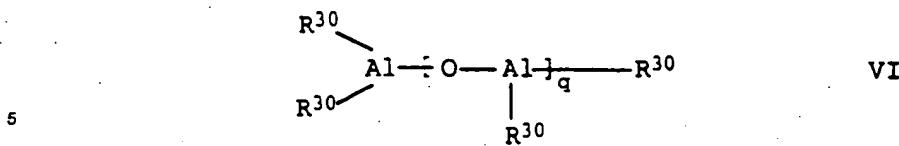
Dimethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid und

Isopropylidencyclopentadienylfluorenylzirkoniumdichlorid.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Die Metallocenkomplexe können auch in kationischer Form vorliegen, wie in der EP-A 277 003 und der EP-A 277 004 beschrieben wird. Weiterhin kann auch  $\mu$ -Oxo-bis(chlorobiscyclopentadienyl)-zirkonium als Metallocenkomplex verwendet werden.

Neben den Metallocenkomplexen enthalten die eingesetzten Katalysatorsysteme noch oligomere Aluminiumoxidverbindungen. Geeignet sind beispielsweise offenketige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln VI oder VII



15 wobei  $R^{30}$  eine  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Alkylgruppe, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeutet und q für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25, steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der USA 4 794 096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß q als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, vorliegen.

25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems im Bereich von 10:1 bis 10<sup>6</sup>:1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10<sup>4</sup>:1, liegt.

30 Als Lösungsmittel für diese Katalysatorsysteme werden übliche aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt, bevorzugt mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol sowie deren Mischungen.

Weiterhin können auch geträgerte Metallocenkomplexe verwendet werden. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel  $SiO_2 \cdot a Al_2O_3$ , worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; also im wesentlichen Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Vorzugsweise weisen die Träger einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200  $\mu m$  auf, insbesondere von 30 bis 80  $\mu m$ . Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. als Silica Gel 332 der Firma Grace.

Neben dem Ziegler-Natta-Katalysatorsystem oder dem metallocenhaltigen Katalysatorsystem wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren noch ein zweites Katalysatorsystem eingesetzt, welches als aktive Bestandteile einen Metallocenkomplex der verstehend bereits genannten allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält. Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer Reaktionszone durchgeführt.

40 Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind u.a. in der EP-A 537 686 beschrieben.

Neben den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält das eingesetzte zweite Katalysatorsystem noch als aktive Bestandteile oligomere Aluminiumoxidverbindungen der vorstehend genannten allgemeinen Formel (VI) oder (VII). In bezug auf die Mengenverhältnisse der aktiven Bestandteile gilt das bei den anderen metallocenhaltigen Katalysatorsystemen Gesagte. Die Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I) und (II) können ebenfalls in geträgerter Form verwendet werden, wobei die gleichen Träger eingesetzt werden können, wie oben bereits beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in Lösung, in einer Suspension, in der Gasphase oder aber als Substanzpolymerisation durchgeführt werden. Bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung der mehrphasigen Homo- oder Copolymerivate von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen in der Gasphase durchgeführt. Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch; Drücke von 0,5 bis 3000 bar, bevorzugt von 1 bis 80 bar und Temperaturen von -50 bis -300 °C, bevorzugt von -20 bis 100 °C haben sich als geeignet erwiesen. Die Polymerisation kann in Anwesenheit von üblichen Reglern, beispielsweise Wasserstoff oder  $C_2-C_8$ -Alk-1-enen und in üblichen Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die einzelnen Katalysatorsysteme in unterschiedlichen Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Bevorzugt werden solche Mengenverhältnisse gewählt, daß das gebildete Polymerisat aus 5 bis 70 Gew.-% des mit dem metallocenhaltigen Katalysatorsystem der Formel

(I) oder (II) erhaltenen Homo- oder Copolymerisats und aus 30 bis 95 Gew.-% des mit dem anderen Katalysatorsystem erhaltenen Homo- oder Copolymerisats zusammengesetzt ist.

Mit Hilfe des erfundungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, mehrphasige Homo- oder Copolymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen auf verfahrenstechnisch einfache Weise und ohne großen apparativen Aufwand herzustellen. Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung der verschiedensten mehrphasigen Homo- oder Copolymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen. Diese können zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern eingesetzt werden und sind gut verarbeitbar.

#### Beispiele

10

##### Beispiel 1

###### 1.1 Herstellung eines Trägermaterials

15

Zu einer Suspension von 20,2 g Kieselgel (Fa. Grace, SG 332, Teilchendurchmesser 20-45 µm) in 200 ml Heptan wurden bei Raumtemperatur während 30 min 56 ml einer Lösung von 6,4 g Triethylaluminium in 48 ml Heptan zugetropft. Dabei stieg die Temperatur auf 44°C an. Nach 18 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wurde abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Heptan und zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und anschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet.

20

###### 1.2 Trägerung der Katalysatorsysteme

25

Zu einer Lösung aus 30 ml Toluol, 40 µmol Dimethylsilandiyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)-zirkondichlorid (≈ 23 mg) und 25 µmol rac[1,2-Ethandiylbis{1-(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindeny])-}]-zirkondichlorid (≈ 12 mg) wurden 17 ml (≈ 26 mmol) einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,53 molar, Fa. Witco) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 5 g des in 1.1 hergestellten Trägermaterials zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur während 4 Stunden am Ölpumpenvakuum entfernt. Es entstand ein gutrieselfähiges Katalysatorpulver aus zwei Metallocen-Katalysatorsystemen.

30

###### 1.3 Polymerisation

35

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Autoklaven wurden nacheinander 20 g Polypropylenriegel und 12 ml Triethylaluminium (1 molare Lösung in Heptan) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurden 1,5 g des in 1.2 hergestellten Trägerkatalysators im Stickstoff-Gegenstrom in den Reaktor gefüllt und dieser verschlossen. Bei einer Rührerdrehzahl von 350 U/min wurde auf 70°C aufgeheizt und gleichzeitig der Innendruck stufenweise durch Propylenzufuhr bis zum Enddruck von 28 bar erhöht. Anschließend wurde 1,5 Stunden lang polymerisiert, wobei durch die automatische Druckregelung Frischpropylen nachgeführt wurde. Nach beendeter Reaktion wurde während 10 min auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Polymere, welches aus zwei unterschiedlichen Propylenhomopolymerisaten bestand, im Stickstoffstrom ausgetragen. Die entsprechenden Polymerisationsergebnisse sind in der Tabelle aufgelistet.

##### Beispiel 2

45

###### 2.1 Metallocenhaltiges Katalysatorsystem der Formel (II)

50

Entsprechend dem im Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren wurden 60 µmol rac[1,2-Ethandiylbis{1-(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindeny])-}]-zirkondichlorid (≈ 29 mg) und 16 ml einer 1,53 molaren Lösung von Methylalumoxan (≈ 24 mmol) in Toluol eingesetzt.

###### 2.2 Ziegler-Natta-Katalysatorsystem

55

20 g SiO<sub>2</sub> ("SG 332" der Firma Grace mit einem Teilchendurchmesser von 20 bis 45 µm) wurden in 200 ml n-Heptan suspendiert und bei 20°C mit 25,33 ml n-Butyl-n-Octyl-Magnesium versetzt. Die Suspension wurde bis zum Rückfluß erhitzt und 30 Minuten lang auf Rückfluß gehalten. Nach anschließendem Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde beginnend bei 60°C zwei Stunden lang mit überschüssigem HCl chloriert und danach wurden bei Raumtemperatur 19,41 ml Ethanol hinzugefügt. Das

Gemisch wurde zunächst 30 Minuten am Rückfluß gehalten und nach erneutem Abkühlen auf 25 °C mit 17,07 ml Titan-tetrachlorid versetzt, anschließend erneut auf 60 °C erhitzt und bei dieser Temperatur mit 2,94 ml Di-n-butylphthaläureester versetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde lang am Rückfluß gehalten. Die daraus resultierende Suspension wurde filtriert und mit 160 ml Ethylbenzol gewaschen. Nach Trock-

5nung erhielt man 29,2 g der Katalysatorvorstufe.

Die erhaltene Katalysatorvorstufe wurde in einer heizbaren Extraktionsfritte unter Röhren 60 Minuten lang mit einem Gemisch aus 450 ml Ethylbenzol und 50 ml Titan-tetrachlorid bei einer Manteltemperatur von 125 °C extrahiert. Der Katalysator wurde anschließend dreimal mit jeweils 120 ml n-Hexan und einmal mit 120 ml n-Pentan gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Der Katalysator enthielt 2,0 Gew.-%

10 Magnesium.

Die titanhaltige Feststoffkomponente wurde danach zunächst einer Vorpolymerisation unterworfen und anschließend inaktiviert. Dazu wurden in einem mit einem Rührer versehenen 1 l-Glasautoklaven 700 ml n-Heptan vorgelegt und das Reaktionsgefäß auf eine Innentemperatur von 5 °C abgekühlt. Zu dem Lösungsmittel wurden 47,4 ml Triethylaluminium (in Form einer 1,0-molaren Lösung in n-Heptan) und 6,26 ml

15 Dimethoxyisobutylisopropylsilan (in Form einer 1,0-molaren Lösung in n-Heptan) zugegeben. Anschließend wurden 20 g der hergestellten titanhaltigen Feststoffkomponente zugegeben. Unter Röhren wurde dann kontinuierlich über ein Einleitungsrohr eine Stunde lang gasförmiges Propylen Durchflußmenge: 40 l/h) bei einem Druck von 1 bar eingeleitet. Während der Propylenzufuhr wurde die Innentemperatur zwischen 5 °C und 20 °C gehalten. Nach erfolgter Propylenzufuhr wurde dann kontinuierlich unter Röhren über ein 20 Einleitungsrohr 1 Stunde lang gasförmiges, trockenes CO<sub>2</sub> (Durchflußmenge: 14,5 l/h bei einem Druck von 1 bar) in die Katalysatorsuspension eingeleitet. Dadurch wurde die polymerisationsaktive Katalysatorsuspension inaktiviert.

Man erhielt 90 g eines Feststoffes, der 3,1 Gewichtsteile Polypropylen auf ein Gewichtsteil Katalysatorfeststoff enthielt.

25 Der dabei resultierende Feststoff ist das Ziegler-Natta-Katalysatorsystem.

### 2.3 Polymerisation

Die Polymerisation des Propylens wurde analog dem Beispiel 1.3 in einer Reaktionszone in Anwesenheit von 1,3 g des nach dem Beispiel 2.2 hergestellten Ziegler-Natta-Katalysatorsystems und 0,5 g des im Beispiel 2.1 beschriebenen metallocenhaltigen Katalysatorsystems durchgeführt. Die entsprechenden Polymerisationsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

### Beispiel 3

#### 3.1 Trägerung der Katalysatorsysteme

Analog zu dem in 1.2 beschriebenen Verfahren wurden 25 µmol rac[1,2-Ethandiybis{1-(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)})]zirkondichlorid (= 12 mg) in 20 ml Toluol gelöst und zu 6,5 ml (= 10 mmol) einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,53 molar, Fa. Witco) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 5 g des in 2.2 hergestellten Ziegler-Natta-Katalysatorsystems zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur während 4 Stunden am Ölumpenvakuum entfernt. Es entstand ein gut rieselfähiges Katalysatorpulver aus einem Ziegler-Natta- und einem Metallocen-Katalysatorsystem.

#### 45 3.2 Polymerisation

Die Polymersation wurde mit 1,5 g des in 3.1 hergestellten Trägerkatalysators analog zu dem in 1.3 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die entsprechenden Polymerisationsergebnisse sind in der Tabelle 50 aufgeführt.

### Beispiel 4

Analog dem Beispiel 1.3 wurde die Polymerisation eines Gemisches aus Propylen und Etylen in 55 Anwesenheit von 1,5 g im Beispiel 1.2 erhaltenen Katalysatorsystems in einer Reaktionszone und in der Gasphase durchgeführt. Das Katalysatorsystem des Beispiels 1.2 enthielt sowohl ein übliches von der Formel (II) verschiedenes metallocenhaltiges Katalysatorsystem als auch ein metallocenhaltiges Katalysatorsystem der Formel (II). Es wurde dabei ein gasförmiges Gemisch aus 99 % Propylen und 1 % Etylen

EP 0 643 084 A2

polymerisiert. Durch eine entsprechende Regelung war gewährleistet, daß jeweils die gewählte Gaszusammensetzung zugeführt wurde.

Die Schmelzpunkte und Glastemperaturen der erhaltenen Polymerisatkörper A und B wurden mittels DSC-Messungen ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  Aufheizrate) bestimmt. Bei allen Proben wurden jeweils zwei Schmelzpunkte und zwei Glastemperaturen gefunden, die zwei Polymerisatkörpern A und B zugeordnet werden konnten. Die Komponente B war dabei stets das Polymerisat, welches sich am metallocenhaltigen Katalysatorsystem der allgemeinen Formel (II) bildete:

Der G-Modul wurde nach DIN 53 445 und die Charpy-Schlagzähigkeiten  $a_n$  nach DIN 53 453 bestimmt.

Die Produktivitäten [ $\text{g/g Kat} \cdot \text{h}$ ] beziehen sich auf die Gesamtmenge des Katalysators, also auf die Summe der Menge der beiden unterschiedlichen Katalysatorsysteme.

Die Trennung nach TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) diente dazu, die jeweiligen Anteile der Polymerate A [gebildet am Ziegler-Natta-Katalysatorsystem oder am metallocenhaltigen Katalysatorsystem, das von dem der Formel (I) oder (II) verschieden ist] und der des Polymerats B [gebildet am metallocenhaltigen Katalysatorsystem der Formel (I) oder (II)] zu ermitteln. Dazu wurden mit Hilfe von Xylool bei unterschiedlichen, steigenden Temperaturen Fraktionen aus dem gesamten Polymerisat herauseluiert. Die Fraktion, die man bei  $80^{\circ}\text{C}$  erhielt, entsprach dem Polymerat B, die gesammelte Fraktion, die man bei  $100^{\circ}\text{C}$  und  $130^{\circ}\text{C}$  eluierte, dem Polymerat A (US-A 50 30 713; L. Wild "Advances in Polymer Science" 98, Seite 1-47 [1990]).

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Tabelle

Beispiel	Ausbeute [g]	Produktivität [g/g Kat · h]	Schmelzpunkte ["C]		Glastemperaturen ["C]		G-Modul
			A)	B)	A)	B)	
1	1380	613	145	119	-2	-22	600
2	1160	430	163	120	1	-23	560
3	1430	635	162	121	0	-22	550
4	1460	648	139	116	-3	-24	510

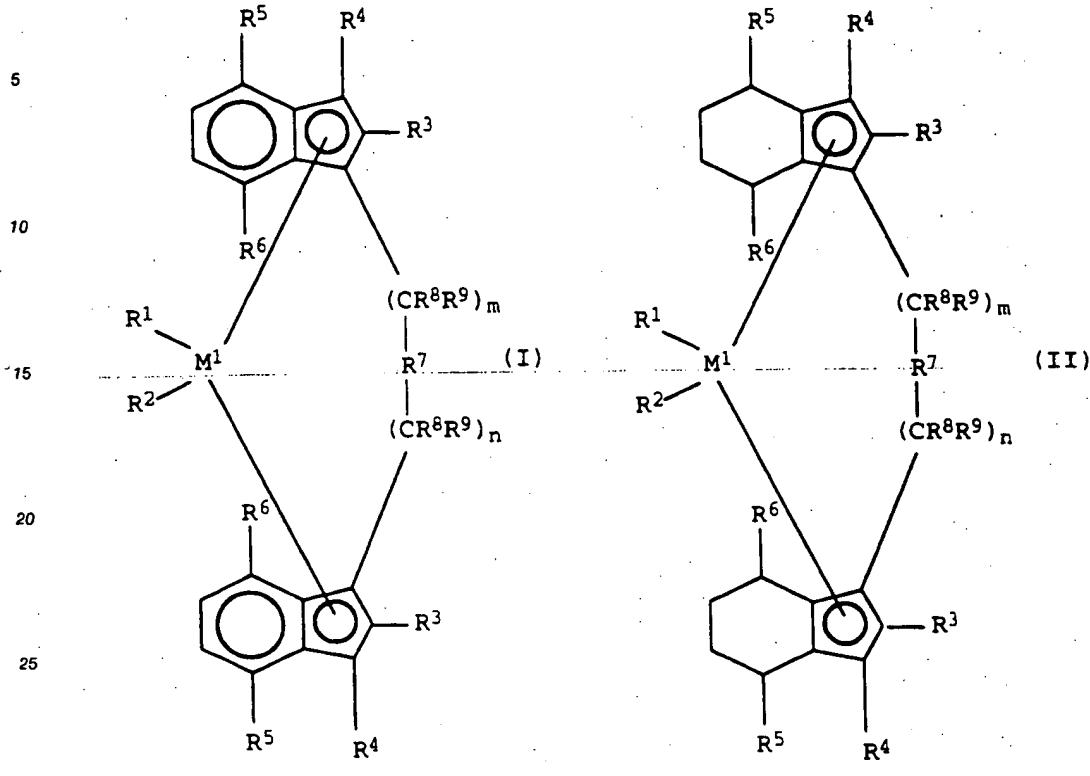
Schlagzähigkeit $a_n$ [kJ/m <sup>2</sup> ]		Trennung nach TREF [Gew.-%]			
bei 23°C	bei 0°C	bei -20°C		80°C      100°C      130°C	
		80°C	100°C	69,8	46,7
n.b.	n.b.	40	23,2	7,0	29,3
n.b.	n.b.	30	24,0	24,6	24,6
n.b.	n.b.	35	26,1		
n.b.	n.b.	50			
n.b.	...	nicht gebrochen			

**Patentansprüche**

55

- Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, dadurch gekennzeichnet, daß in Anwesenheit zweier unterschiedlicher Katalysatorsysteme in einer Reaktionszone polymerisiert wird, wobei eines der Katalysatorsysteme als aktive Bestandteile einen

### **Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I) oder (II)**



worin

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, eine

B<sup>3</sup> und B<sup>4</sup>

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, einen -NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> oder -PR<sub>2</sub><sup>10</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>10</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist.

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>

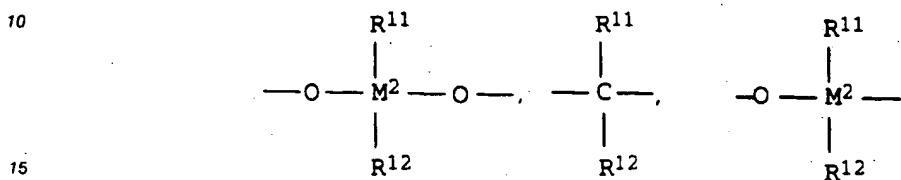
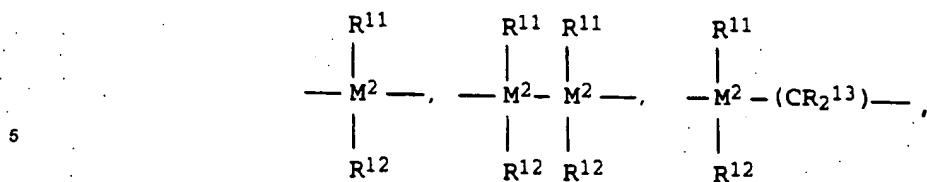
gleich oder verschieden sind und die für  $R^3$  und  $R^4$  genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $R^5$  und  $R^6$  nicht Wasserstoff sind.

R7

45

50

55



=BR<sup>11</sup>, =AIR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> oder =P-(O)R<sup>11</sup> ist,

20	wobei R <sup>11</sup> , R <sup>12</sup> und R <sup>13</sup>	gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylgruppe, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Fluoralkylgruppe, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylgruppe, eine C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Fluorarylgruppe, eine C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkoxygruppe, eine C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> -Alkenylgruppe, eine C <sub>7</sub> -C <sub>40</sub> -Arylalkylgruppe, eine C <sub>8</sub> -C <sub>40</sub> -Arylalkenylgruppe, eine C <sub>7</sub> -C <sub>40</sub> -Alkylarylgruppe bedeuten oder R <sup>11</sup> und R <sup>12</sup> oder R <sup>11</sup> und R <sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,
25	M <sup>2</sup>	Silizium, Germanium oder Zinn ist,
	R <sup>8</sup> und R <sup>9</sup>	gleich oder verschieden sind und die für R <sup>11</sup> genannte Bedeutung haben und
	m und n	gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist,

- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als anderes Katalysatorsystem ein Ziegler-Natta-Katalysatorsystem eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das andere Katalysatorsystem als aktive Bestandteile von der allgemeinen Formel (I) und (II) unterschiedliche Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und oligomere Aluminiumoxidverbindungen enthält.

40 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der mehrphasigen Homo- oder Copolymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen in der Gasphase erfolgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der mehrphasigen Homo- oder Copolymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen bei Temperaturen von -20 bis 100°C und Drücken von 1 bis 80 bar erfolgt.

45 6. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 erhaltenen mehrphasigen Homo- oder Copolymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 643 084 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94113846.3

(51) Int. Cl. 6. **C08F 295/00, C08F 4/622,  
C08F 297/08, C08F 10/00**

(22) Anmeldetag: 03.09.94

(33) Priorität: 10.09.93 DE 4330667

D-67227 Frankenthal (DE)

Erfinder: Langhauser, Franz, Dr.

Salinenstrasse 103

D-67098 Bad Dürkheim (DE)

Erfinder: Kerth, Jürgen, Dr.

Wattenheimer Strasse 15

D-67316 Carlsberg (DE)

Erfinder: Müller, Patrik, Dr.

Johanniskreuzer Strasse 67

D-67661 Kaiserslautern (DE)

Erfinder: Fischer, David, Dr.

Raiiffeisenstrasse 1e

D-67161 Gönnheim (DE)

Erfinder: Schweier, Günther, Dr.

Friedrich-Pietzsch-Strasse 14

D-67159 Friedelsheim (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

15.03.95 Patentblatt 95/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE DE ES FR GB IT NL

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 26.04.95 Patentblatt 95/17

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft

Carl-Bosch-Strasse 38

D-67063 Ludwigshafen (DE)

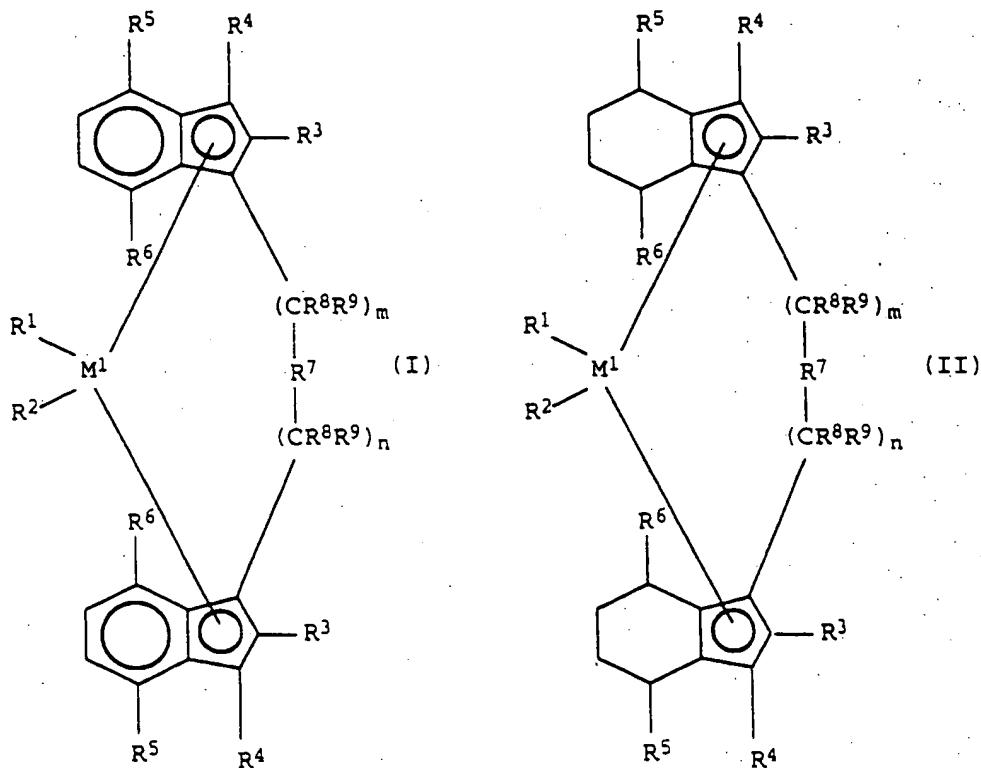
(72) Erfinder: Seelert, Stefan, Dr.

Mathäus-Merian-Ring 24a

(54) Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen  
in einer Reaktionszone.

(57) Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, dadurch  
gekennzeichnet, daß in Anwesenheit zweier unterschiedlicher Katalysatorsysteme in einer Reaktionszone poly-  
merisiert wird, wobei eines der Katalysatorsysteme als aktive Bestandteile einen Metallocenkomplex der  
allgemeinen Formel (I) oder (II)

EP 0 643 084 A3



worin

M

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenygruppe oder ein Halogenatom bedeuten;

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, einen -NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup> -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> oder -PR<sub>2</sub><sup>10</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>10</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist.

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>

gleich oder verschieden sind und die für  $R^3$  und  $R^4$  genannte Bedeutung haben; mit der Maßgabe, daß  $R^5$  und  $R^6$  nicht Wasserstoff sind.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 94 11 3846

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Bereit Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 516 018 (HOECHST AG ) 2.Dezember 1992 * das ganze Dokument * ---	1,3-6	C08F295/00 C08F4/622 C08F297/08 C08F10/00
X	EP-A-0 536 104 (FINA TECHNOLOGY ) 7.April 1993 * das ganze Dokument * ---	1,2,4-6	
X	EP-A-0 439 964 (MITSUI PETROCHEMICAL IND ) 7.August 1991 * Seite 6, Zeile 18 - Seite 7, Zeile 13 * * Ansprüche; Beispiele * ---	1,2,4-6	
X	EP-A-0 232 595 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 19.August 1987 * Ansprüche; Beispiele * ---	1,2,4-6	
X	WO-A-92 15619 (PHILLIPS PETROLEUM CO ) 17.September 1992 * Ansprüche; Beispiele * -----	1,2	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)			
C08F			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchewort	Abschlußdatum der Recherche	Präfer	
DEN HAAG	22.Februar 1995	Kaumann, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

